

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
31. Mai 2001 (31.05.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/38596 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C23C 4/00 (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LANGE, Ilona
[DE/DE]; Nelly-Sachs-Strasse 9, 40764 Langenfeld (DE).
THYEN, Rudolf [DE/DE]; Kirchenstrasse 9, 24245
Kirchbarkau (DE). KLAGES, Claus-Peter [DE/DE];
Lutzowstrasse 1, 38102 Braunschweig (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/11183
- (22) Internationales Anmeldedatum:
11. November 2000 (11.11.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BG, BR, BY, CA,
CN, CZ, HU, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RO, RU,
SG, SI, SK, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).
- (30) Angaben zur Priorität:
199 55 880.9 20. November 1999 (20.11.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT
AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düs-
seldorf (DE). FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT
ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrod strasse 54,
80636 München (DE).
- Veröffentlicht:
— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PLASMA COATING METALS AT ATMOSPHERIC PRESSURE

(54) Bezeichnung: PLASMABESCHICHTUNG VON METALLEN BEI ATMOSPHÄRENDRUCK

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a coating system, which is comprised of an adhering layer and of an organic coat, on a substrate, whereby the adhering layer is produced by means of a barrier discharge at a pressure ranging from 0.1 to 1.5 bar, and the substrate coated in such a manner is provided with an organic coat. The inventive method is characterized in that the substrate is metallic and the barrier discharge is carried out in a gaseous mixture or in an aerosol consisting of at least one inert carrier gas, of at least one oxidizing gas and of at least one organosilicon compound that is not tetramethylsilane. According to the type of substrate, preferably hexamethyldisiloxane or tetraethoxysilane are used as an organosilicon compound. The method is provided, in particular, for applying a coating system to a continuous metal strip.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung eines Schichtsystems, bestehend aus einer Haftschrift und einem organischen Überzug, auf einem Substrat, wobei die Haftschrift mittels einer Barriereentladung bei einem Druck von 0,1 bis 1,5 bar erzeugt wird und das so beschichtete Substrat mit einem organischen Überzug versehen wird, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat metallisch ist und die Barriereentladung in einer gasförmigen Mischung oder einem Aerosol aus mindestens einem inerten Trägergas, mindestens einem oxidierenden Gas und mindestens einer Organosiliziumverbindung, die nicht Tetramethylsilan ist, erfolgt; je nach Substrat setzt man als Organosiliziumverbindung vorzugsweise Hexamethyldisiloxan oder Tetraethoxysilan ein. Das Verfahren ist insbesondere dafür vorgesehen, ein Schichtsystem auf einem laufenden Metallband aufzubringen.

WO 01/38596 A2

"Plasmabeschichtung von Metallen bei Atmosphärendruck"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von anorganischen Schutzschichten auf Metalloberflächen durch eine bei Atmosphärendruck durchgeführte Plasmabeschichtung. Diese Beschichtung dient als Vorbehandlung vor einer Lackierung und verbessert Lackhaftung und Korrosionsschutz gegenüber einem lackierten Metall, das nicht einer derartigen Vorbehandlung unterzogen wurde. Das Verfahren stellt demnach eine abwasserfrei arbeitende Alternative zu den bekannten Vorbehandlungsverfahren wie beispielsweise Chromatierung, Phosphatierung oder eine andere chromfreie Konversionsbeschichtung dar.

Im Folgenden werden die Begriffe „Coronaentladung“ und „Barriereentladung“ gleichbedeutend verwendet.

Aus der DE-A-195 15 069 ist ein Verfahren zur Herstellung von anorganischen Schichten auf Festkörperoberflächen bekannt, bei dem einer Hochfrequenz-Coronaentladung oder einer hochfrequent gepulsten Coronaentladung chemische Verbindungen gasförmig oder als Aerosol zugemischt werden und diese an der von der Corona behandelten Oberfläche primär durch die Coronaentladung unter Ablauf einer chemischen Umsetzung eine durchgehende feste anorganische Schicht bilden. Hierbei wird eine hochfrequent gepulste Coronaentladung oder eine Hochfrequenz-Coronaentladung, die nur zu einer geringen Aufheizung von Oberflächen führt, zwischen einer oder mehreren Elektroden und der Festkörperoberfläche in einem Gasgemisch gebrannt, das eine oder mehrere chemische Komponenten enthält. Als chemische Komponenten können silizium- oder metallorganische Verbindungen, Metallhalogenide und -hydride oder in der Entladung zersetzbare Metallsalze (Aerosole) dienen, die bei Verwendung eines sauerstoffhaltigen Trägergases zu Metalloxiden an der Oberfläche umgesetzt werden. Enthält die schichtbildende Verbindung selbst Sauerstoff, so ist die

Oxidbildung auch in einem Inertgasstrom möglich. Dieser Prozeß kann bei Normaldruck durchgeführt werden. In einem Ausführungsbeispiel der DE-A-195 15 069 wird als Gasgemisch ein Gemisch aus 1 Vol.-% Wasserdampf, 69 Vol.-% Stickstoff und 30 Vol.-% Sauerstoff verwendet, wobei vor der Vermischung der Trägergaskomponenten der Stickstoffstrom in einem Verdampfer mit 1 Vol.-% Tetramethoxisilan beladen und anschließend mit den anderen Komponenten des Trägergasstroms gemischt wird.

Aus der EP-A-622 474 ist ein Verfahren zur Abscheidung von Siliziumoxid auf einem festen bewegten Substrat bekannt, wobei man das Substrat in Gegenwart einer reaktiven Atmosphäre einer Barriereentladung aussetzt. Die reaktive Atmosphäre hat einen Druck oberhalb 10000 Pa und enthält zumindest ein Silan und Sauerstoff oder ein Gas, das Sauerstoff abspalten kann, sowie ein Trägergas. Vorzugsweise befindet sich das Gasgemisch unter Atmosphärendruck. Als Silane sind zwar reine Siliziumwasserstoffe bevorzugt, Alkoxysilane wie beispielsweise Tetraethoxysilan oder Hexamethyldisiloxan sollen jedoch ebenfalls verwendet werden können. Als Substrat für diese Behandlung werden Kunststoffolien eingesetzt. Das Ziel dieser Behandlung besteht darin, die Kunststoffoberflächen besser benetzbar zu machen, um die Folien besser bedruckbar oder haftfähiger für Klebstoffe zu machen.

Diese beiden Dokumente des Standes der Technik sprechen nicht die Aufgabe an, eine Vorbehandlung für ein Schichtsystem auf einem metallischen Substrat zur Verfügung zu stellen, wobei zwischen dem Substrat und einem organischen Überzug in einem Vorbehandlungsschritt eine Haftschrift aufgebracht wird, die die Haftung des organischen Überzugs sowie die Korrosionsschutzwirkung verbessert.

Die DE-C-195 05 449 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Schichtsystems, bestehend aus einer Haftschrift und einem organischen Überzug, wie Lacke oder Klebstoffe, auf einem Substrat, wobei man die Haftschrift mittels einer Barriereentladung bei einem Druck von 0,1 bis 1,5 bar erzeugt und das so beschichtete Substrat mit dem organischen Überzug versieht.

Das Verfahren kann eingesetzt werden, um elektronische Bauteile wie beispielsweise Chips, Bahnen aus Metall, vorzugsweise Aluminium, Stahl oder verzinktem Stahlblech sowie Profile, Profilrohre oder Drähte zu beschichten. In den angegebenen Ausführungsbeispielen wird aus Tetramethylsilan als Ausgangsmaterial eine Siliciumoxidschicht hergestellt. Auf diese Weise beschichtete Flach-Chip-Präzisionswiderstände, die nach der Beschichtung mit einem Lack als Überzug versehen wurden, zeigten in einem Klimatest eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit gegenüber den nicht mit der Haftschrift versehenen Referenzproben. Bei der Übertragung dieses Verfahrens auf großflächige metallische Substrate werden jedoch Korrosions- und Lackhaftungswerte erhalten, die für technische Anwendungen mit erhöhter Korrosionsbelastung, beispielsweise im Fahrzeugbau, nicht ausreichen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Schichtsystems, bestehend aus einer Haftschrift und einem organischen Überzug, auf einem Substrat, wobei die Haftschrift mittels einer Barriereentladung bei einem Druck von 0,1 bis 1,5 bar erzeugt wird und das so beschichtete Substrat mit einem organischen Überzug versehen wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat metallisch ist und die Barriereentladung in einer gasförmigen Mischung oder einem Aerosol aus mindestens einem inerten Trägergas und/oder einem oxidierenden Gas und mindestens einer Organosiliziumverbindung, die nicht Tetramethylsilan ist, erfolgt.

Wie einleitend angeführt, ist das Verfahren einer Stoffabscheidung mittels einer Coronaentladung, worunter auch eine Barriereentladung verstanden wird, prinzipiell bekannt. In den zitierten Dokumenten DE-C-195 05 449, DE-A-195 15 069 und EP-A-622 474 ist diese Technik näher beschrieben. Im vorliegenden Fall verfährt man vorzugsweise nach demjenigen Verfahren, das in der DE-C-195 05 449 näher beschrieben ist. Man zündet die Coronaentladung zwischen einer oder mehreren Elektroden und dem metallisch leitfähigen Substrat. Beispielsweise arbeitet man mit einer gepulsten sinusförmigen Anregung einer Frequenz im Bereich von 50 Hz bis 1 MHz, vorzugsweise von 10 bis 100 kHz. Vorzugsweise bewegt man hierbei das Substrat durch die Zone der Coronaentladung einmal

oder mehrmals hindurch. Es ist auch möglich, das Substrat nacheinander durch mehrere, hintereinander angeordnete Beschichtungszonen zu bewegen.

Die statische Beschichtungsrate hängt von dem Gehalt der Organosiliziumverbindung in der gasförmigen Mischung oder dem Aerosol ab. Unter den nachstehend genannten Konzentrationsbedingungen und bei einem Druck der gasförmigen Mischung bzw. dem Aerosol im Bereich des Atmosphärendrucks liegt die statische Beschichtungsrate im Bereich von 0,5 bis 100 nm/sec. Die bei einem bewegten Substrat wie beispielsweise laufenden Metallbändern erzielbaren Schichtauflagen hängen bei einer gegebenen Bewegungsgeschwindigkeit davon ab, wie lang die Zone der Coronaentladung ist bzw. wie viele solche Entladungszonen hintereinander angebracht werden. Durch entsprechende Wahl dieser Parameter kann daher die erwünschte Schichtauflage eingestellt werden.

Die Organosiliziumverbindung ist vorzugsweise ausgewählt aus in molekularer Form vorliegenden Siliziumverbindungen mit einem bis fünf Siliziumatomen pro Molekül. Demnach kann man molekulare Organosiliziumverbindungen verwenden, die eines, zwei, drei, vier oder fünf Siliziumatome im Molekül enthalten. Verbindungen mit drei, vier oder fünf Siliziumatomen im Molekül können linear oder zyklisch sein. Bei solchen mit vier oder fünf Siliziumatomen im Molekül kann auch eine verzweigte Struktur vorliegen. Enthalten die Moleküle zwei oder mehr Siliziumatome, wählt man vorzugsweise solche Verbindungen aus, bei denen die Siliziumatome über ein Stickstoff- oder ein Sauerstoffatom miteinander verbunden sind.

Dabei sind generell solche Organosiliziumverbindungen bevorzugt, die eine Molmasse von mindestens 150 aufweisen. Beispielsweise kann die Organosiliziumverbindung ausgewählt sein aus Hexamethyldisiloxan, Hexamethyldisilazan, Tetraethoxysilan, Tetramethoxysilan, Decamethylcyclopentasiloxan, Hexamethylcyclotrisiloxan, Methyltriethoxysilan, Octamethylcyclotetrasiloxan, Octamethyltrisiloxan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltrimethylsilan, Vinyltris(2-methoxyethoxy)silan, Aminopropyl-

trimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Mercaptopropyltrimethoxysilan, Mercaptopropyltriethoxysilan, Methacryloxy-propyltrimethoxysilan, Methacryloxy-ethoxytrimethylsilan, Epoxycyclohexyl-ethyltrimethoxysilan, Glycidoxypropyltrimethoxysilan, Isobutyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan.

Unter einem inerten Trägergas wird ein Gas oder eine Mischung von Gasen verstanden, die unter den Reaktionsbedingungen nicht mit der Organosiliziumverbindung oder deren Folgeprodukten reagieren. Vorzugsweise wählt man das Trägergas aus aus Stickstoff und aus Edelgasen oder Mischungen hiervon, wobei als Edelgas Argon bevorzugt ist. Das oxidierende Gas kann ausgewählt sein aus Sauerstoff und aus weiteren Gasen, die unter den Reaktionsbedingungen Sauerstoff abspalten, sowie Mischungen hiervon. Beispielsweise sind geeignet: Wasser- oder Methanoldampf oder Distickstoffmonoxid, Stickstoffmonoxid oder Kohlendioxid. Weiterhin eignet sich Sauerstoff, den man wegen der Einfachheit der Handhabung bevorzugt, sowie Distickstoffoxid, Kohlendioxid oder eine Mischung beliebiger Zusammensetzungen aus Sauerstoff, Distickstoffoxid und Kohlendioxid. Trägergas und oxidierendes Gas können jedoch auch identisch sein. Beispielsweise kann Kohlendioxid sowohl als Trägergas als auch als oxidierendes Gas eingesetzt werden, da hieraus im Plasma oxidierende Spezies entstehen. Ähnliches gilt für Stickstoff, der einerseits als Trägergas wirken kann, andererseits im Plasma in reaktive Fragmente gespalten wird.

Vorzugsweise beträgt der Anteil der Organosiliziumverbindung an der gasförmigen Mischung oder dem Aerosol 0,01 bis 1, insbesondere 0,05 bis 0,5 Vol.-%. Liegt ein Aerosol vor, in dem die Organosiliziumverbindung in Form von Flüssigkeitströpfchen oder von Feststoffpartikeln vorliegt, rechnet man den Anteil der Organosiliziumverbindung an dem Aerosol derart um, daß man sich die Flüssigkeitströpfchen oder die Feststoffpartikel als vollständig verdampft vorstellt und für das erhaltene Gasvolumen näherungsweise das ideale Gasgesetz anwendet. Den Anteil des oxidierenden Gases an der gasförmigen Mischung oder dem Aerosol stellt man vorzugsweise auf 30 bis 70 Vol.-%, vorzugsweise auf 40 bis 60 Vol.-% ein. Den Rest zu 100 Vol.-% bildet das inerte Trägergas.

Vorzugsweise führt man das Verfahren derart durch, daß die erzielte Haftschrift eine mittlere Schichtdicke im Bereich von 0,1 bis 200, vorzugsweise von 1 bis 100 nm aufweist. Dies läßt sich insbesondere durch die Parameter: Druck der Gasmischung, Anteil der Siliziumverbindung in der Gasmischung, Aufenthaltsdauer eines Oberflächenelements in der Entladungszone steuern. Die erhaltene Beschichtung bedeckt das Substrat in der Regel gleichmäßig flächendeckend. Besonders bei geringen Bedeckungen ist es jedoch denkbar, daß man eine inselartige und nicht völlig flächendeckende Beschichtung erhält. Der Begriff „mittlere Schichtdicke“ soll aussagen, daß man als Ausmaß der Bedeckung des Substrats diejenige Schichtdicke ansetzt, die man erhalten würde, wenn die abgeschiedene Schicht das Substrat überall mit gleicher Beschichtungsdicke bedeckt. Zur Bestimmung der mittleren Schichtdicke stehen unterschiedliche Methoden zur Verfügung. Bei höheren Schichtdicken sind gravimetrische Methoden geeignet, wobei man das Substrat vor und nach der Beschichtung wiegt. Dünnere Beschichtungen können mit gängigen Verfahren der Oberflächenanalytik, beispielsweise mit Ellipsometrie bestimmt werden. Die genannten mittleren Schichtdicken führen zu einem günstigen Kompromiß hinsichtlich Korrosionsschutz und Haftung eines nachträglich aufgetragenen organischen Überzugs.

Der auf die Haftschrift aufzubringende organische Überzug kann sehr unterschiedlich ausgestaltet sein. Beispielsweise kann es sich um einen Lack handeln, wie nachstehend näher erläutert wird. Es kann sich jedoch auch um eine Klebstoffschicht handeln, über die das beschichtete Substrat mit weiteren Materialien verbunden wird. Beispielsweise können komplexe Bauteile durch Kleben zusammengefügt werden, bei denen zumindest eine Komponente das erfindungsgemäß erzeugte Schichtsystem aufweist. Weiterhin kann der Schichtverbund aus Substrat, Haftschrift und organischem Überzug eine Komponente eines Laminats darstellen.

Der organische Überzug kann weiterhin eine Farbstoffschicht wie beispielsweise eine Druckfarbe darstellen. In diesem Falle dient die Haftschrift dazu, die Haftung

der Farbe auf der Unterlage zu verbessern. Oder der organische Überzug stellt eine Primerschicht dar.

Als Material für den organischen Überzug auf der durch die Coronaentladung abgeschiedenen Haftschrift kann man insbesondere Lacke verwenden, wie sie in der Bandbeschichtung von Metallen gebräuchlich sind. Beispielsweise kann der organische Überzug Polymere enthalten, die ausgewählt sind aus Polyestern, polymerisierten Epoxyverbindungen, Polymeren oder Copolymeren von Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure oder jeweils Derivaten (z. B. Estern) hiervon, Polyamiden und Polyurethanen. Organische Überzüge auf Basis von Polyacrylaten sind besonders bevorzugt. Die Dicke des organischen Überzuges stellt man vorzugsweise im Bereich zwischen 15 und 30 μm , beispielsweise im Bereich um 25 μm ein. Hierfür sind Auftragstechniken geeignet, wie sie im Stand der Technik für die Bandbeschichtung üblich sind.

Die chemische Natur des metallischen Substrats spielt in dem erfindungsgemäßen Verfahren keine Rolle. Das Verfahren ist jedoch insbesondere für solche metallischen Substrate konzipiert, die im Architekturbereich, im Fahrzeugbau und in der Haushaltsgeräte- und Möbelindustrie verwendet und die häufig bereits vom Hersteller des Bandmaterials mit einer organischen Beschichtung versehen werden. Beispielsweise kann das metallische Substrat ausgewählt sein aus Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl, aluminisiertem oder legierungsaluminisiertem Stahl, Magnesium und dessen Legierungen und aus Aluminium und dessen Legierungen.

Dabei hat es sich gezeigt, daß für die unterschiedlichen metallischen Substrate bestimmte Organosiliziumverbindungen besonders geeignet sein können. Für den Fall, daß das metallische Substrat ausgewählt ist aus verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl wählt man als Siliziumverbindung in der gasförmigen Mischung oder dem Aerosol vorzugsweise ein Tetraalkoxysilan, insbesondere Tetraethoxysilan, oder ein Hexaalkyldisiloxan, vorzugsweise Hexamethyldisiloxan. Stellt das metallische Substrat dagegen unverzinkten Stahl dar, verwendet man

als Organosiliziumverbindung in der gasförmigen Mischung oder dem Aerosol vorzugsweise ein Hexaalkyldisiloxan, insbesondere Hexamethyldisiloxan.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere für die Beschichtung laufender Metallbänder vorgesehen. Demnach besteht ein besonderer Aspekt der vorliegenden Erfindung darin, daß das Schichtsystem auf einem laufenden Metallband aufgebracht wird. Dabei hängen die Parameter erzielte Schichtdicke, Bandgeschwindigkeit und Länge der Entladungszone voneinander ab.

In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung ein Metallteil, das ein Schichtsystem aufweist, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich ist und insbesondere nach diesem Verfahren erhalten wurde. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung eines derartigen Metallteils im Architekturbereich, in der Möbelindustrie, im Fahrzeugbau oder in der Geräteindustrie. Im Architekturbereich können die beschichteten Metallteile insbesondere für Dach-, Fassaden- oder Wandbekleidungen bzw. -elemente verwendet werden. Im Fahrzeugbau ist insbesondere die Verwendung als Verkleidungsmaterial oder als Wanelemente im Bau von Schiffen, Flugzeugen, Straßen- und Schienenfahrzeugen möglich. In der Möbelindustrie kommt insbesondere die Herstellung von Schränken in Frage. In der Geräteindustrie können die beschichteten Metallteile insbesondere beim Bau von Haushaltsgeräten wie beispielsweise Spül- und Waschmaschinen, Kühlschränken, Herden, Mikrowellengeräten und ähnlichen Geräten eingesetzt werden, in denen Metallbleche als flächige Verkleidung eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäß hergestellte Material hat den Vorteil, daß es umgeformt und beispielsweise durch Kleben oder Bördeln gefügt werden kann, ohne daß der Überzug beschädigt wird. Daher fällt kein oder zumindest ein verringerter Aufwand für eine Oberflächenbeschichtung der Bauteile nach ihrem Zusammenbau an. Beispielsweise kann in der Fahrzeugindustrie auf die sonst übliche Phosphatierung und kathodische Elektrotauchlackierung verzichtet werden.

Ausführungsbeispiele

Das Verfahren wurde an Probeblechen aus kaltgewalztem Stahl (CRS) oder aus elektrolytisch verzinktem Stahl (EG) mit einer Fläche von 10 x 20 cm erprobt. Bevor diese Probebleche der Coronaentladung ausgesetzt wurden, wurden EG-Bleche mit einem kommerziellen alkalischen Reiniger (Ridoline^R 1559, Henkel KGaA; 1 %ig in vollentsalztem Wasser, 55 °C, 5 Min.) gereinigt und danach für jeweils etwa 15 sec. pro Seite zunächst mit Stadtwasser und dann mit vollentsalztem Wasser gespült und mit Stickstoff trockengeblasen. CRS-Bleche wurden in einer naßchemischen Reinigungsanlage gereinigt. Ein Reinigungszyklus umfaßte die folgenden Schritte: alkalische Reinigung in einer Sprühkammer, alkalische Ultraschall-unterstützte Reinigung, Spülen mit vollentsalztem Wasser, schwach alkalische Passivierung, Ultraschall-unterstützte Spülung mit vollentsalztem Wasser in einer 3-fach Kaskade, Trocknung zunächst mit Umluft bei 110 °C und anschließend im Vakuum. Zwischen Reinigung und Beschichtung wurden die Bleche für max. 24 Stunden gelagert.

Für das Abscheiden der Haftschrift mittels Coronaentladung wurde eine Laboranlage verwendet, die für die Beschichtung von Flachsubstraten bis zu einer Größe von 100 x 35 cm² geeignet ist. Sie hatte ein offenes System mit Spül- und Absaugvorrichtung (Gasvorhang), ein Paar Stabelektroden mit Keramikdielektrikum und Prozeßgasdusche und wurde mit gepulst sinusförmiger MF-Anregung (20 bis 50 kHz) betrieben. Das Prozeßgas mit der in Tabelle 1 jeweils angegebenen Zusammensetzung wurde mit Atmosphärendruck eingesetzt. Das Substrat wurde mit der in Tabelle 1 angegebenen Geschwindigkeit durch die Entladungszone bewegt. Eine schematische Darstellung einer hierfür geeigneten Anlage sowie erforderlichenfalls weitere Prozeßparameter können der DE-C-195 05 449 entnommen werden.

Die mit der während der Coronaentladung gebildeten Haftschrift versehenen Bleche wurden mit einem kommerziellen Coil-Coating-Lack überzogen, der mit einem Rakel aufgetragen und bei 241 °C eine Stunde eingebrannt wurde. Die

Lackschichtdicken lagen im Bereich 15 bis 29 μm . Ein zusätzlicher Primer wurde nicht verwendet.

Die Haftfestigkeit wurde mittels Gitterschnitt-Test (Gt-Test) nach DIN 53151 ermittelt. Bei einigen Untersuchungen wurde zusätzlich in den Gitterschnitt eine Tiefung eingebracht. Die Verformbarkeit des lackierten Bleches wurde mit dem t-bend-Test nach ECCA T 20 bestimmt. Hierbei wird ein Blech um 180° gekantet (Stufe: „t₀“), wobei der Biegeradius der Lackschicht ungefähr der Blechdicke entspricht. Enthaftete Lackbereiche werden anschließend mit Hilfe eines Tesastreifens von der Beschichtungskante entfernt. Der Lack auf der Beschichtungskante wird nach folgenden Kriterien beurteilt:

0 = Beschichtungskante ohne Risse

1 = Enthaftete Fläche der Beschichtungskante beträgt ca. 5 %

2 = Enthaftete Fläche der Beschichtungskante beträgt ca. 15 %

3 = Enthaftete Fläche der Beschichtungskante beträgt ca. 35 %

4 = Enthaftete Fläche der Beschichtungskante beträgt ca. 65 %

5 = Enthaftete Fläche der Beschichtungskante beträgt ca. >65 %

6 = Enthaftete Fläche der Beschichtungskante beträgt 100 %

(Totalabriß, zusätzliche Einstufung)

Die Korrosionsstabilität wurde im Salzsprühtest (500 Std., 1000 Std.) basierend auf DIN 53167 bzw. DIN 50021-SS anhand von jeweils 2 – 3 Probeblechen ermittelt. Die Probebleche waren mit einem senkrechten Ritz und einer abgekanteten Seite versehen. Als Kriterium für die Korrosionsstabilität wurde die Unterwanderung der Lackschicht am Ritz bzw. an der Kante bestimmt. Hierzu wurden die losen Lackbestandteile mit einem Spatel abgekratzt und der Mittelwert der Entfernung zwischen der fest haftenden Lackschicht und dem Ritz bzw. der Kante bestimmt.

Die Ergebnisse der Lackhaftungs- und Korrosionsprüfungen sind in Tabelle 2 enthalten. Die Ergebnisse zeigen, daß eine gute Korrosionsschutzwirkung mit unbefriedigender Lackhaftung verbunden sein kann (Beispiele 2 bis 5). Solche Materialien wird man besonders für Anwendungszwecke einsetzen, wo das

Material bei der Fertigung wenig oder gar nicht umgeformt wird, jedoch guter Korrosionsschutz erwünscht ist. Beispiele 1 und 6 zeigen hingegen, daß sich auch Beschichtungsbedingungen einstellen lassen, die zu einem guten Kompromiß von Lackhaftung und Korrosionsschutz führen. Solches Material läßt sich gut umformen und für einen Verwendungszweck einsetzen, bei dem die Anforderungen an den Korrosionsschutz weniger streng sind (Innenausbau, Möbel, Haushaltsgeräte).

Zum Vergleich wurden Versuche durchgeführt, bei denen die Bleche vor der Lackierung statt mit einer Abscheidung in einer Coronaentladung mit einem technisch üblichen naßchemischen Vorbehandlungsverfahren (Chromatierung oder chromfreie Passivierung) vorbehandelt wurden. Hierbei erhält man Lackhaftungs- und Korrosionsschutzergebnisse, die den derzeitigen technischen Standard repräsentieren. Die erfindungsgemäßen Beispiele zeigen, daß dieser technische Standard weitgehend erreicht werden kann, ohne daß naßchemische Verfahren eingesetzt werden müssen, die mit Wasserverbrauch und Abwasseranfall verbunden sind und bei denen teilweise toxische Schwermetalle (Chromat) eingesetzt werden.

Tabelle 1: Beschichtungsversuche (Vergleichsversuche naßchemisch, erfindungsgemäße Beispiele unter Coronaentladung)

Versuch Nr.	Substrat ¹⁾	Verfahren bzw. Prozeßgas	Siliziumverbindung ²⁾ (Vol.-%)	Durchlauf cm/Sekunde
Vergl 1	CRS	Chromatierung	-	-
Vergl 2	CRS	chromfreie Passivierung	-	-
Beisp. 1	CRS	5 Ar + 5 O ₂	HMDSO, 0,1	0,5
Beisp. 2	CRS	5 N ₂ + 5 O ₂	HMDSO, 0,05	0,1
Vergl 3	EG	Chromatierung	-	-
Vergl. 4	EG	chromfreie Passivierung	-	-
Beisp. 3	EG	5 Ar + 5 O ₂	HMDSO, 0,1	0,1
Beisp. 4	EG	5 Ar + 5 O ₂	HMDSO, 0,1	0,5
Beisp. 5	EG	5 N ₂ + 5 O ₂	HMDSO, 0,05	0,1
Beisp. 6	EG	5 Ar + 5 O ₂	TEOS, 0,085	0,5

¹⁾ CRS = kaltgewalzter Stahl; EG = elektrolytisch verzinkter Stahl

²⁾ HMDSO = Hexamethyldisiloxan; TEOS = Tetraethoxysilan

Tabelle 2: Lackhaftungs- und Korrosionsschutzergebnisse (2 bis 3 Probebleche)

Material aus	Gitterschnitt		t-bend t ₀	Salzsprühtest			
	ohne Tiefung	mit Tiefung		500 Stunden		1000 Stunden	
				Ritz	Kante	Ritz	Kante
Vergl 1	0	-	5	2,3 2,7	3,5 3,4	5,3 5,6	9,5 6,4
Vergl. 2	0	-	1	6,0 7,7	3,6 5,5	14 11	14 12
Beisp. 1	1	1-2	0-1	2,7 2,3 2,7	4,4 3,5 4,6	5,2 7,8 5,6	5,3 7,0 7,2
Beisp. 2	2	2	5	0,9 1,7 1,6	1,6 2,8 2,2	4,3 4,9 4,4	5,3 5,2 3,5
Vergl 3	0-1	-	1	0,3 0,2	3,5 3,1	1,9 1,3	8,4 12,5
Vergl 4	0-1	-	1	0,1 0,4	1,9 3,5	1,2 1,2	8,5 9,5
Beisp. 3	2	1	6	1,8 1,1 1,5	2,2 2,2 7,6	2,0 1,8 1,8	14 5,4 18
Beisp. 4	1	1	0-1	2,3 0,5 0,8	4,4 3,0 3,4	2,3 3,8 x ¹⁾	9,3 7,3 x ¹⁾
Beisp. 5	1	1-2	3-4	0,6 0,7 1,0	3,8 2,0 4,2	3,3 2,7 2,9	8,8 7,8 7,5
Beisp. 6	0-1	0	0-1	0,5 0,4 1,2	4,4 5,1 5,3	3,7 2,2 2,8	8,7 7,4 5,7

x¹⁾ großflächige Lackablösung

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Schichtsystems, bestehend aus einer Haftschrift und einem organischen Überzug, auf einem Substrat, wobei die Haftschrift mittels einer Barriereentladung bei einem Druck von 0,1 bis 1,5 bar erzeugt wird und das so beschichtete Substrat mit einem organischen Überzug versehen wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat metallisch ist und die Barriereentladung in einer gasförmigen Mischung oder einem Aerosol aus mindestens einem inerten Trägergas und/oder einem oxidierenden Gas und mindestens einer Organosiliziumverbindung, die nicht Tetramethylsilan ist, erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Organosiliziumverbindung ausgewählt ist aus in molekularer Form vorliegenden Siliziumverbindungen mit einem bis fünf Siliziumatomen pro Molekül.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Organosiliziumverbindung eine Molmasse von mindestens 150 aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Organosiliziumverbindung ausgewählt ist aus Hexamethyldisiloxan, Hexamethyldisilazan, Tetraethoxysilan, Tetramethoxysilan, Decamethylcyclopentasiloxan, Hexamethylcyclotrisiloxan, Methyltriethoxysilan, Octamethylcyclotetrasiloxan, Octamethyltrisiloxan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltrimethylsilan, Vinyltris(2-methoxyethoxy)silan, Aminopropyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Mercaptopropyltrimethoxysilan, Mercaptopropyltriethoxysilan, Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Methacryloxyethoxytrimethylsilan, Epoxycyclohexyl-ethyltrimethoxysilan, Glycidoxypropyltrimethoxysilan, Isobutyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das inerte Trägergas ausgewählt ist aus Edelgasen, vorzugsweise Argon, und aus Stickstoff.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das oxidierende Gas Sauerstoff, Distickstoffoxid, Kohlendioxid oder eine Mischung beliebiger Zusammensetzungen aus Sauerstoff, Distickstoffoxid und Kohlendioxid darstellt.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Organosiliziumverbindung an der gasförmigen Mischung oder dem Aerosol 0,01 bis 1, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Vol-% beträgt, wobei man sich im Falle des Aerosols die Flüssigkeitströpfchen oder die Feststoffpartikel als vollständig verdampft vorstellt und für das erhaltene Gasvolumen näherungsweise das ideale Gasgesetz anwendet.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des oxidierenden Gases an der gasförmigen Mischung oder dem Aerosol 30 bis 70 Vol-%, vorzugsweise 40 bis 60 Vol-% beträgt.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftschrift eine mittlere Schichtdicke im Bereich von 0,1 bis 200, vorzugsweise von 1 bis 100 nm aufweist.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Überzug ein Lack, eine Klebstoffschicht, eine Primerschicht oder eine Farbstoffschicht darstellt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Überzug Polymere enthält, die ausgewählt sind aus Polyestern, polymerisierten Epoxyverbindungen, Polymeren oder Copolymeren von Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure oder jeweils Derivaten hiervon, Polyamiden

und Polyurethanen.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das metallische Substrat ausgewählt ist aus Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl, aluminisiertem oder legierungsaluminisiertem Stahl, Magnesium und dessen Legierungen und aus Aluminium und dessen Legierungen.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Falle, daß das metallische Substrat ausgewählt ist aus verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl, die Organosiliziumverbindung in der gasförmigen Mischung oder dem Aerosol ein Tetraalkoxysilan, vorzugsweise Tetraethoxysilan, oder ein Hexaalkyldisiloxan, vorzugsweise Hexamethyldisiloxan, darstellt.
14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Falle, daß das metallische Substrat unverzinkter Stahl darstellt, die Organosiliziumverbindung in der gasförmigen Mischung oder dem Aerosol ein Hexaalkyldisiloxan, vorzugsweise Hexamethyldisiloxan, darstellt.
15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Schichtsystem auf einem laufenden Metallband aufgebracht wird.
16. Metallteil, das ein Schichtsystem aufweist, das nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 erhältlich ist.
17. Verwendung eines Metallteils nach Anspruch 16 im Architekturbereich, in der Möbelindustrie, im Fahrzeugbau oder in der Geräteindustrie.